

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS.
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DIALOG(R) File 351:Derwent  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002497011

WPI Acc No: 1980-15027C/198009

Alumina catalyst support prodn. via hydrogel - by alternate addn. of  
aluminium cpd. to dissolve crystallites and neutralisation to cause  
growth (NL 19.2.80)

Patent Assignee: CHIYODA CHEM ENG CONSTR CO (CHIY )

Inventor: ONO T; TAOGARI O; WAKABAYASH M

Number of Countries: 005 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2932648	A	19800221				198009 B
NL 7906205	A	19800219				198010
JP 55027830	A	19800228				198015
GB 2031394	A	19800423				198017
US 4248852	A	19810203				198108
GB 2085420	A	19820428				198217
JP 82044605	B	19820922				198241
GB 2031394	B	19830330				198313
GB 2085420	B	19830407				198314
DE 2932648	C	19831117				198347
NL 179199	B	19860303				198614

Priority Applications (No Type Date): JP 7898725 A 19780815

Abstract (Basic): DE 2932648 A

Prodn. of alumina (I) suitable for use as catalyst support involves  
the prepn. of an Al hydroxide (II) hydrogel with pH 6-10 at  $\geq 50$   
degrees C and adding (a) an Al cpd. (III) to change the pH to under 5  
or over 11, so that the fine (II) crystallites dissolve and (b) then a  
neutralising agent (IV) to re-adjust the pH to 6-10, so that the  
hydrated Al oxide crystallites (V) grow. Stages (a) and (b) are  
repeated so that growth of (V) continues, then (V) are dried and  
calcined to form crystalline (I) with a great specific surface area  
(300-350 esp. over 300 m<sup>2</sup>/g) and a given pore vol. in the 0.5-2 (over  
1.0) cm<sup>3</sup>/g range.

Gamma-alumina can be produced by the rapid growth of boehmite. The  
pore vol. can be regulated by controlling the no. of (a) and (b)  
stages, without addn. of an anti-aggregation agent or alcohols, whilst  
the pore size distribution is of the single max. type. The (I) obtd.  
has high mechanical strength (over 2.0 kg for a 1.6 mm dia. extrudate).

Title Terms: ALUMINA; CATALYST; SUPPORT; PRODUCE; HYDROGEL; ALTERNATE; ADD;  
ALUMINIUM; COMPOUND; DISSOLVE; CRYSTAL; NEUTRALISE; CAUSE; GROWTH

Derwent Class: E33; J04; L02

International Patent Class (Additional): B01J-021/04; B01J-037/02;  
C01F-007/34

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E34-C01; J04-E03; L02-G11; N01-C02

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801 C550 A313 N050 N160  
N000 Q423 Q334 Q451 Q454 Q453 M720 M411 M902

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫特許公報(B2)

昭57-44605

⑬Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和57年(1982)9月22日

C 01 F 7/02  
B 01 J 21/047106-4 G  
7202-4 G

発明の数 1

(全11頁)

1

2

## ⑯アルミナ担体の製造方法

⑰特 願 昭53-98725

⑱出 願 昭53(1978)8月15日

⑲公 開 昭55-27830

⑳昭55(1980)2月28日

㉑発 明 者 若林基宜

長野県東筑摩郡麻績村6209

㉒発 明 者 小野健雄

川崎市幸区古市場1丁目38番地

㉓発 明 者 戸河里脩

相模原市二本松4-3-5

㉔発 明 者 中村宗和

鎌倉市梶原1471グリーンハイツA  
5-404

㉕出 願 人 千代田化工建設株式会社

横浜市鶴見区鶴見町1580番地

㉖代 理 人 弁理士 久保田藤郎

## ㉗特許請求の範囲

1 pH 6~10に調節しかつ50℃以上の温度に保持した水酸化アルミニウム含有スラリーにアルミニウム塩を添加し、該スラリーのpHを5以下あるいは11以上にした後、中和剤を加えて

pH 6~10に戻すことからなる操作を複数回繰返し、繰り返すことを特徴とするアルミナ担体の製造方法。

2 アルミニウム塩が強酸塩である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 強酸塩が硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムのうちから選ばれたものであり、かつ中和剤がアンモニア、苛性ソーダ、苛性カリ、アルミン酸ナトリウムおよびアルミン酸カリウムのうちから選ばれたものである特許請求の範囲第2項記載の方法。

4 アルミニウム塩がアルミン酸塩である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5 アルミン酸塩がアルミン酸ナトリウムあるいは

はアルミン酸カリウムのいずれかであり、かつ中和剤が硫酸、硝酸、塩酸、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムおよび塩化アルミニウムのうちから選ばれたものである特許請求の範囲第4項記載の方法。

## 5 発明の詳細な説明

本発明はペーマイトの結晶成長を迅速に行わしめることにより、著しく大きい表面積と調節された細孔容積を有するアルミナ担体、特にγ-アルミナを製造する方法に関するものである。さらに

## 10 詳しくは、結晶種子となる水酸化アルミニウム

(以下種子水酸化アルミニウムと略称する。)のスラリーを50℃以上に保ち、攪拌しながらこれにアルミニウム塩と中和剤を交互に添加することにより、活性な水酸化アルミニウム(以下活性水

## 15 酸化アルミニウムと略称する。)を生成せしめ、

これを種子水酸化アルミニウムに吸蔵せしめることによりその結晶成長を促進し、成長したペーマイト粒子の結合によるペーマイト疎凝集体を生成せしめると共に、その凝集状態を変化せしめるこ

## 20 とにより、ペーマイトゲルの乾燥時の収縮度を制

御し、調節された細孔容積を有する比表面積の大きいγ-アルミナの製造方法を与えるものである。

アルミナは触媒担体として広く用いられている

が、それは機械的強度及び比表面積が他の物質と

比較して優れて大きいことによるものである。通

常、触媒活性は触媒の表面積に比例し、その為アル

ミナの比表面積をさらに増大せしめ触媒活性の

向上を図る種々の試みが行われている。

ところで熱安定性及び機械的強度に優れたお

か比表面積の大きいアルミナとして代表的なもの

はγ-アルミナであり、これはペーマイトゲルを

焼成することにより作られることが知られている。

ペーマイトゲルは別名擬ペーマイトと呼ばれる繊

維状のペーマイト微結晶の水合ゲルであり、一般

に非晶質の水酸化アルミニウムを50℃以上、pH

6~10の条件下で熟成することにより作られる。

比表面積の大きいγ-アルミナを得るには、この

3

擬ペーマイトの結晶の大きさを適当な値に調節しなければならない。結晶が大きすぎると、それを焼成して得られる $\gamma$ -アルミナの比表面積は当然のことながら小さくなる。又結晶が小さすぎても焼成過程で粒子の焼結による $\gamma$ -アルミナの比表面積の減少を惹き起すことになる。又種々の大きさの結晶を含むペーマイトゲルでは、焼成過程に於て熱的に不安定な微結晶が焼結してより大きい結晶になるため $\gamma$ -アルミナの比表面積の低下が起る。従つて比表面積の極めて大きいアルミナを得るには、焼成過程の焼結を起さない程度に迄成長した最小限の大きさを有し、しかもその粒子径の揃つたペーマイトゲルを作らねばならない。

しかしながら多くの触媒反応に於いて触媒の平均細孔径もまた比表面積と同様活性に影響を与える重要な因子の一つである。平均細孔径が小さくなる程反応分子の細孔内拡散速度は小さくなる為触媒有効係数の減少により活性は低下する。又平均細孔径を増大させていくと、触媒有効係数の増加はある程度で頭打ちとなり、それ以上細孔径を大きくすると、むしろ触媒の細孔容積の増大による充填密度の低下の影響でみかけの活性は低下する。従つて目的とする反応に最大の活性を有する触媒を作るには、比表面積を最大にすると共に平均細孔径を最適にしうるような担体を製造することが必要である。

従来アルミナの平均細孔径を調節する一般的な方法はアルミナの基本粒子の大きさを調節することにより、その粒子間に形成される細孔の大きさを調節するものである。しかしこの方法ではアルミナの粒子径を大きくすることはできるが、その反面アルミナの比表面積を減少せしめるという欠点を有する。 $\gamma$ -アルミナの比表面積を高い値に維持し、なおかつ平均細孔径を調節する方法として、ペーマイトゲルの乾燥・焼成過程に於けるゲル構造の収縮度を調節せしめる為の種々の方法が提案されている。こうした方法では、アルミナの比表面積はほぼ一定になるので平均細孔径を調節することは細孔容積を調節することに他ならない。ペーマイトゲルの乾燥速度を変化せしめる方法 (J. Polymer Science Vol 34, 129頁)、濃厚ペーマイトゲルに剪断力を加える方法 (特開昭49-31597号公報) 等はその一例であるが、これらの方法はその調節しうる細孔容積の範囲が

4

非常に狭いという欠点がある。細孔容積を広い範囲に調節する方法として、ペーマイトゲルにポリエチレングリコール等の水溶性高分子化合物を加える方法 (特開昭52-104498号公報、特開昭52-77891号公報) 或はペーマイトゲル中の水の一部或は大部分をアルコールで置換する方法 (特開昭50-123588号公報) 等が提案されている。前者の方法は乾燥時に働く水の表面張力によるペーマイト微結晶の密凝集をその添加量に応じて妨げ、細孔容積を変化せしめるものである。しかしながらこの方法は最終的に凝集防止剤を燃焼除去せねばならない為に経済的に好ましくなく、また焼成時の発熱による表面積の低下を防ぐことも難しい。後者の方法はアルコールの置換量を変化せしめることにより、水の表面張力を変化せしめ、ペーマイト粒子の凝集度を変化させることにより最終的にアルミナの細孔容積を調節するものである。この方法は、アルコールの回収装置を必要とする上に、この方法で製造したアルミナは耐水性に劣り、含水すると破砕され易い欠点を有する。

このような添加物を使用しない方法として、予めペーマイトゲルの一部をキセロゲル化しておく、これをペーマイトゲルのスラリーに混入することにより細孔容積を大きくする方法 (特公昭49-37517号公報) も知られているが、ペーマイト微結晶間の小細孔とキセロゲル間の大細孔とを共に有するいわゆるダブルピーク型の細孔分布を有するアルミナしか製造することができない。こうしたダブルピーク型の細孔分布を有する触媒は、単一ピーク型の細孔分布を有する触媒に比べしばしば活性が低くなるという欠点をもつ。

本発明は、凝集防止剤或はアルコール類を加えることなく、アルミニウム塩と中和剤を繰り返して添加し、その操作回数を制御することにより高い表面積を有し、かつ適切な細孔容積たとえば0.5~2.0 cc/gの範囲に予め調節された細孔容積と単一ピーク型の細孔分布を有するアルミナ担体、特に $\gamma$ -アルミナの製造方法を提供するものである。即ち本発明は pH 6~10 に調節しかつ50℃以上の温度に保持した水酸化アルミニウム含有スラリーにアルミニウム塩を添加し、該スラリーの pH を5以下あるいは11以上にした後、中和剤を加えて pH 6~10 に戻すことからなる操作

5

を複数繰り返すことを特徴とするアルミナ担体の製造方法を提供するものである。つまり本発明の方法は種子水酸化アルミニウムスラリーを50℃以上の適当な温度に保ち、これにアルミニウム塩と中和剤を交互に添加する操作のみから構成されている簡単なものである。種子水酸化アルミニウムにアルミニウム塩を加え、これに中和剤を添加せしめると、アルミニウム塩は反応性に富んだ活性水酸化アルミニウムに転化し、短時間の内に種子水酸化アルミニウムに吸蔵され、種子水酸化アルミニウムを成長させることができる。この点が本発明の第1の特徴である。通常のペーマイトゲルの製造方法に於ては、種子水酸化アルミニウムを熟成する方式をとっている。従つてそのpHは6~10のペーマイト生成に都合の良い領域に維持される。このようなpH領域では微結晶の溶解速度は著しく小さく、従つて微結晶が溶解してより大きい結晶上に析出することに基づく粒子成長の速度は極めて小さくなる。従つてペーマイト粒子の成長に長時間を要することになる。本発明の方法によれば、粒子成長に必要な活性水酸化アルミニウムを迅速に供給することになり、従つてペーマイトの粒子成長に要する時間は極めて短縮されることとなる。本発明の第2の特徴はアルミニウム塩と中和剤の繰り返し添加の過程で新たに発生する種子水酸化アルミニウム或は反応性に富んだペーマイトの極微細結晶を、アルミニウム塩の添加により、その都度溶解し、結果としてペーマイトゾルを酸に安定なある程度の大きさに成長したペーマイト粒子のみより構成されるものにするにある。一方、従来法のアルミニウム塩と中和剤を同時に連続的或は回分的に注入する方法によつても本発明と同様ペーマイトの粒子成長速度を大きくすることができる。しかしながら、この方法ではpHがペーマイトの成長に不可欠な6~10の領域に固定される為、注入操作と共に常に発生する新たな種子水酸化アルミニウムの溶解速度は著しく小さくなる。従つてこの方法により製造されたペーマイトスラリー中には種々の大きさのペーマイト粒子が混在し、このようなペーマイトゲルは、焼成過程で微粒子の焼結による $\gamma$ -アルミナの比表面積の低下をひき起すこととなる。これに対し、本発明の方法においてはペーマイトゲルは粒子が均一の大きさに成長するので、高表

6

面積の $\gamma$ -アルミナを作る為の好適な原料となる。上記から明らかなごとくアルミニウム塩と中和剤を同時に連続的或は回分的に注入する従来の方法は本発明の夫々を交互に加える方法とは大きく性質を異にするものである。本発明の第3の特徴は多数回に亘るアルミニウム塩と中和剤の交互の添加操作によつて、成長したペーマイト粒子が互いに付着して疎凝集体を形成することである。即ち添加操作の繰り返しに従つて種子水酸化アルミニウムは成長してペーマイト化し、やがてそのpH及び温度領域に於てはそれ以上成長しえない粒子径に到達する。この段階でなおも添加操作を続けると、生成した活性水酸化アルミニウムは、一部新たな種子水酸化アルミニウムを生成するが、他はペーマイト粒子間の接触部に析出する。生成した種子水酸化アルミニウムは次に加えるアルミニウム塩により急速に再溶解するが、粒子間に析出した水酸化アルミニウムは溶解速度が小さい。従つて添加操作回数が増大と共に疎凝集したペーマイト粒子の数が増大し、またその接合部の強化が進んでいくこととなる。疎凝集したペーマイト粒子の数が多くなればなる程、又その接合部の強化が進む程、乾燥過程における密凝集或は収縮の度合が減少する為、最終的に得られる $\gamma$ -アルミナの比表面積、細孔容積は共に大きくなる。かくしてアルミニウム塩及び中和剤の一回の操作に於ける添加量及び添加回数を適当に選ぶことにより最終的に得られる $\gamma$ -アルミナの細孔容積を調節することが可能となるわけである。このような疎凝集体を生成せしめることは、従来の種子水酸化アルミニウムを熟成する方法では全く不可能なことである。又本発明の方法で製造されたアルミナはその基本粒子が互いに強く接合されている為、細孔容積の大きいものでも他の製造法で作られた同様の細孔容積をもつ $\gamma$ -アルミナに比べ機械的強度ははるかに大きいものとなる。次に本発明の方法をより具体的に説明する。

本発明の方法の原料となる水酸化アルミニウム含有スラリーは種子水酸化アルミニウムとして作

用するものであり、これは一般に公知の方法で作られる。即ち、アルミニウムの強酸塩、例えば硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム等の水溶液にアルカリを加える方法、或はアルミン酸ソーダ又はアルミン酸カリウムの水溶

液に酸又は前記アルミニウム強酸塩を加える方法等により pH 6 ~ 10 の範囲で作られる。こうした中和反応より生成する水酸化アルミニウムは 10 ~ 20 Å の直径をもつ長さ 100 Å 程度の繊維状を呈している。この繊維状の水酸化アルミニウムはすでにペーマイトに近い構造をもっているものと思われるが、粒子径が非常に小さいため X 線的には無定形を示す。この状態の水酸化アルミニウムを洗滌し乾燥した後 400 °C で焼成すると比表面積約 200 m<sup>2</sup>/g、細孔容積 0.3 ~ 0.4 cc/g の無定形アルミナを得る。このような水酸化アルミニウムが粒子サイズに比べ比表面積の著しく小さい理由は、3 次元網状構造を構成する結晶粒子の一つ一つの接触強度が弱く、水の脱離に伴い簡単に密凝集を起し、且つ焼成過程で粒子成長を起す為である。

本発明の方法は、上記の通常の方法で得た種子水酸化アルミニウムスラリーを 50 °C 以上、好ましくは 70 °C 以上に保ち、攪拌しながら、これにアルミニウム塩と中和剤を複数回に分けて添加することにより行われる。添加操作を大気圧のもとで行えばスラリー温度は沸点以上にはならない。加圧釜を用いることによりこの操作を沸点以上で行うことも出来る。加圧釜中で高温で操作すると、ペーマイトの粒子径を大きくすることが出来るので、平均細孔径が大きく、しかも鋭い細孔分布をもつ  $\gamma$ -アルミナを作ることができる。しかし比表面積は沸点以下で操作する場合に比べて小さくなる。最終的に得られる  $\gamma$ -アルミナの比表面積はこのようにスラリー温度の影響を受ける。しかしこのスラリー温度と  $\gamma$ -アルミナの比表面積値の関係はアルミニウム塩と中和剤の組み合わせによつてはそれ程変わらない。一般に 50 °C ~ 150 °C の範囲では、10 °C 上るとに比表面積は 20 ~ 40 m<sup>2</sup>/g 減少する。添加するアルミニウム塩は水溶性の塩で塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等の強酸塩でも良く、またアルミン酸ソーダ、アルミン酸カリウムの如きアルカリ塩でも良い。1 回に添加するアルミニウム塩の量はスラリーの pH を少なくとも 5 以下もしくは 11 以上にするように選ばねばならない。即ち中和された pH 6 ~ 10 のスラリーにアルミニウムの強酸塩を添加して pH 5 以下にする操作或はアルミン酸塩を添加して pH 11 以上

にする操作はすでに述べたように中和時に発生する新たな種子水酸化アルミニウムを再溶解させるための重要な工程である。pH 5 以下では、水酸化アルミニウムと結合している OH<sup>-</sup>イオンにプロトンが結合して、モノマー或はポリマー状の陽イオンとなつて溶解し、pH 11 以上では水酸化アルミニウムに配位している水分子が水酸基と置換し陰イオンを生成して溶解することとなる。

1 回に加えるアルミニウム塩の量が少ないとスラリーの pH が 5 ~ 11 の範囲にとどまるため、種子水酸化アルミニウムの溶解速度は極めて小さくなる。一方、1 回に加えるアルミニウム塩の量は多過ぎても好ましくない。即ちアルミニウム塩の量が出発時の種子水酸化アルミニウムの量に比べて多過ぎると中和時に発生する活性水酸化アルミニウムは予じめ存在している種子水酸化アルミニウム或は成長途中のペーマイトに吸蔵されきらず互いに結合して新たな種子水酸化アルミニウムを発生することとなる。従つて過剰なアルミニウム塩の添加は、新たな種子水酸化アルミニウムの製造を促すこととなり、ペーマイトの粒子径の不均一化をもたらす。従つて 1 回に添加する量はスラリーの pH を 5 以下もしくは 11 以上にするに充分な量であり、なおかつ新たな種子水酸化アルミニウムを生成しないような範囲に選ぶべきである。通常この値は種子水酸化アルミニウムに対し、アルミニウムのモル比で 2 ~ 200 %, 好ましくは 10 ~ 100 % 程度である。添加回数の少ない段階では種子水酸化アルミニウムの成長力は極めて大きい為、200 % の添加量でも新たな種子水酸化アルミニウムの生成は少ない。しかしながら添加回数の増大と共に種子水酸化アルミニウムはペーマイト粒子となり成長力が鈍化する為添加量をかなり少なくすることが好ましい。始めに用意した種子水酸化アルミニウムがすべてペーマイトとして成長するには約 10 ~ 20 Å の直径をもつ種子水酸化アルミニウムを、30 ~ 40 Å の直径をもつペーマイト粒子に成長せしめねばならないものとして、種子水酸化アルミニウムの数倍のアルミニウム塩を必要とする。この添加量を超えると、アルミニウム塩の主要部分は粒子間の接合に使われるようになる。従つて目的とする細孔容積のアルミナを得る為に必要な添加回数、すなわち種子水酸化アルミニウムに対してアルミ



ニウム塩を中和剤と交互に加える操作回数は1回の操作で加えるアルミニウム塩の量に左右されるが通常は3回以上である。一方上限は各種条件により異なり一義的に定められないが実用的立場から20回程度が妥当である。次にアルミニウム塩の水溶液及び中和剤の濃度は特に制限はないが、それらを添加したスラリー中の固型分濃度が高く  
なり過ぎないように調節すべきである。この濃度を  
高くし過ぎると、スラリーの攪拌を充分に行えず、  
加えたアルミニウム塩或は中和剤の部分的濃淡が  
発生し、ペーマイトゲルは不均一なものとなる。  
従つて全工程を通じて均一な攪拌が行われるよう  
な濃度を選択することが望ましい。なお本発明者  
らの検討結果によれば、この濃度は攪拌の強さに  
依存することがわかつた。たとえば $\text{Al}_2\text{O}_3$ として  
5重量%以下に保つならばゆるやかな攪拌状態下  
でも均一なペーマイトゲルを作ることができるの  
である。

上記したような本発明の方法によれば、ペー  
マイト粒子の結晶成長速度は水酸化アルミニウムを  
熟成する方法に比べ著しく大きくなる。種子水酸  
化アルミニウムスラリーに加えられたアルミニ  
ウム塩は、中和剤の添加により極めて高活性な水  
酸化アルミニウムを生成し、これが種子水酸化アル  
ミニウムに吸蔵され、ペーマイトへと結晶成長  
する。ペーマイト粒子の結晶成長が飽和に達した  
段階でなおアルミニウム塩と中和剤を交互に添  
加し続けると、活性水酸化アルミニウムのペー  
マイト粒子間の接合部への析出が促進される。それ  
によつてある程度成長したペーマイト粒子は互に  
疎に凝集し強い3次元の網状構造を作り上げる。  
この疎凝集体の内部に於てペーマイト粒子は互に  
に接合しているため移動の自由度を失なつており、  
乾燥時の水の表面張力による凝集圧力に耐えて乾  
燥後も収縮度の小さいキセロゲルになる。このキ  
セロゲルを焼成することにより細孔容積の大きい  
アルミナを得ることができる。又、アルミニウム  
塩と中和剤の交互の添加回数と1回の添加量を適  
当に選ぶことにより、ペーマイト粒子間の接合強  
度を変化せしめ、最終的に得られるアルミナの細  
孔容積を調節することが可能となる。

アルミニウム塩として強酸塩を用いる時には、  
中和剤としてはアルカリを使用し、アルミニウム  
塩としてアルミン酸塩を用いる時には中和剤とし

て酸を用いる。しかしどちらの組合せについても  
その操作及び現象は極めて類似しているので、以  
下においては塩化アルミニウムとアンモニアの組  
み合わせを例にとり、 $\gamma$ -アルミナの細孔容積を  
調節する方法についてさらに具体的に説明する。

塩化アルミニウム水溶液とアンモニア水を混合  
することによりまず種子水酸化アルミニウムを製  
造する。この種子水酸化アルミニウムの電子顕微  
鏡写真を模式的に示すと図-1の如くである。種  
子水酸化アルミニウムの有する高い保水性及び高  
粘性、半透明といった性質は微細な繊維状水酸化  
アルミニウムの網状構造にもとづくものである。  
この種子水酸化アルミニウムスラリーに、適当量  
の塩化アルミニウムとそれを中和するに必要なア  
ンモニア水を交互に加えていく操作(このアルミ  
ニウム塩を添加し、その後それを中和するに必要  
な量の中和剤を加える操作1回を1段と呼ぶ)を  
繰り返すに従い、スラリーは白色不透明になり粘  
度も低下してくる。例えば種子水酸化アルミニ  
ウムにアルミニウムのモル比として1/3量の塩化  
アルミニウム水溶液と、それを中和するに必要な  
アンモニア水を温度を90℃に保ち、攪拌しなが  
ら6段添加したときのスラリー中のペーマイトの  
模式図は図-2の如くなる。又このスラリーを洗  
滌し塩化アンモンを除去した後乾燥したものは、  
X線回折により擬ペーマイトを示すことがわかる。  
即ちこの状態のスラリーは直径30~40Å、長  
さ数100Åの繊維状のペーマイトから成り立ってい  
る。スラリーの白色不透明状への変化及び粘度の  
低下は結晶粒子の成長によりもたらされたもので  
ある。しかしこの状態におけるペーマイト粒子は互  
いにバラバラに存在している。アルミニウム塩と  
中和剤の他の組み合わせに於いても、種子水酸化  
アルミニウムに対し、総計2倍量(モル比)のアル  
ミニウム塩を添加した段階では、スラリーはすべ  
てこのような状態にある。このスラリーから得られ  
る $\gamma$ -アルミナは比表面積260~280 $\text{m}^2/\text{g}$ 、  
細孔容積0.5~0.6 $\text{cc}/\text{g}$ を示す。比表面積の値  
が300 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下になるのはペーマイト粒子の  
密凝集が起り、ペーマイト粒子の表面の一部が  
失われる為である。種子水酸化アルミニウムに対  
し、アルミニウムモル比で2倍量(200%)の  
塩化アルミニウムを一回で加えアンモニア水で中  
和した場合のスラリーは図-2に比べ微細な結晶

11

を含む不均一なものであり、得られる $\gamma$ -アルミナの比表面積は $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下となる。従つて1段で加える塩化アルミニウムは種子水酸化アルミニウムに対し、アルミニウムモル比で2倍以下にせねばならず、好ましくは、同量以下より好ましくは $\frac{1}{2}$ 量以下にすべきである。次に図-2のスラリーに同じ操作を更に5段加え、総計11段目に得られるスラリーは6段目のスラリーと外見上はほとんど区別できない。しかしそのペーマイト粒子は図-3の如く一部疎凝集体を生成し始めている。本例に於ては原料種子水酸化アルミニウムに対し3.67倍量のアルミニウム塩の添加を終了した時点で疎凝集体の生成が認められるが、この値はアルミニウム塩の種類、種子水酸化アルミニウムの生成温度及びpH、一段で加えるアルミニウム塩の量等で2~6倍量迄変化する。この図-3に示すスラリーにさらに4段の操作を施し、総計15段、5倍量の塩化アルミニウムを加えたスラリーは6段目のものに比べて粘度は少し低く、不透明度も若干増す。そのペーマイト粒子の様相は図-4に見られる如く、任意の方向を向いたペーマイト粒子が互いに付着し合い $1000 \sim 3000 \text{ \AA}$ の疎凝集体を形成している。図-3、図-4に示されるようなスラリーは、図-2に示すスラリーとX線的にはほとんど差のみられない擬ペーマイトを示すが、得られるアルミナの性状は大きく異なり、11段目のものは、比表面積 $280 \sim 320 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.7 \sim 1.0 \text{ cc/g}$ であり、15段目のものは比表面積 $300 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $1.0 \sim 1.5 \text{ cc/g}$ である。しかもこれらの細孔容積の大部分は直径 $500 \text{ \AA}$ 以下の細孔で占められている。15段目を超えて塩化アルミニウムとアンモニアの添加を続けると、18段目に於てゲルの白色不透明度が急激に増大する。このような現象は他のアルミニウム塩と中和剤の組み合わせに於いても観察されるが、その現象は必ずしも本例の如く種子水酸化アルミニウムの6倍量のアルミニウム塩を添加した時点で発生するとは限らず、種々の因子影響を受けるものである。こうしたスラリー中では $1000 \sim 3000 \text{ \AA}$ 程度の疎凝集体が互いに自由度を失ない凝集してマイクロオーダーの2次凝集体を作っているものと推測される。この状態から得られる $\gamma$ -アルミナは比表面積 $300 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は2~3

12

$\text{cc/g}$ に及び、その細孔分布は $100 \sim 2000 \text{ \AA}$ にかけてブロードな形状を示す。しかもこのような巨大な細孔容積をもつアルミナが実用に耐える充分な機械的強度をもつことは驚くべきことである。

かくしてアルミニウム塩と中和剤の添加段数を変えることにより、比表面積をはば一定に保つたまま細孔容積を $0.5 \sim 3 \text{ cc/g}$ 迄調節することが可能となる。次に本発明に於て留意すべき種々の操作条件の影響について述べる。

本発明に於けるペーマイト粒子の成長速度および疎凝集体の生成速度に及ぼす温度、pHの影響は顕著である。ここでpHとは操作温度に於けるpHを意味する。pHは高い程ペーマイト粒子の成長速度を大きくする。しかしながらpH10を超えるとアルミナ3水和物の結晶が生成するので、中和時のスラリーのpHは10以下にすべきである。次にスラリー温度は高ければ高い程ペーマイト粒子の成長速度は大となり、粒子径も大きくなる。スラリー温度を $90^\circ\text{C}$ に保つならば、中和後の熟成時間はpH7の場合でさえ数分で充分である。

しかしスラリー温度を $70^\circ\text{C}$ に保つとすれば、pH7の場合には、中和操作後、次にアルミニウム塩を加える迄30分以上の熟成時間を必要とする。熟成時間を充分とらずに次の添加操作を行うと、不均一な粒子径を有するペーマイトスラリーを生成するので好ましくない。

ペーマイトスラリー中のイオン、特に多価の陰イオンはペーマイトの結晶成長を阻害する。これは多価の陰イオンが水酸基或は水分子と同様アルミニウムイオンに配位し易く、又ペーマイト粒子の表面に強く吸着される為である。従つてアルミニウム塩として硫酸塩を用いる場合には、温度及び中和後のpHをなるべく高くしてペーマイトの結晶成長速度を促進せねばならない。又操作過程で硫酸イオンを洗滌除去することにより各段に於ける熟成時間を短縮し、操作に要する全所要時間を短縮することも可能である。

次に各段の中和スラリーにアルミニウム塩を加えて、微少な水酸化アルミニウム或はペーマイトの微結晶を溶解せしめるのに要する時間は中和スラリーの熟成に要する時間に比べ少なくて良い。しかもこの時間は温度が高くなる程短くなる。本

13

発明の方法におけるスラリーの最も低い温度、即ち50℃に於いてさえ、攪拌を充分に行うならば数分で微結晶の溶解は完了する。従つて、アルミニウム塩を加えた後、中和剤を加える迄の時間間隔は数分とれば良いことになる。

アルミニウム強酸塩の中和剤としては、アンモニアが最も好ましいが、苛性ソーダ、苛性カリの如きアルカリ水溶液を用いても良い。又、アルミン酸ソーダを使用することも可能である。

アルミニウム塩としてアルミン酸ソーダを使用する場合、中和剤としては塩酸、硝酸、硫酸の如き鉱酸を用いるか硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の強酸性のアルミニウム塩を用いる。しかし、操作そのものはアルミニウム強酸塩とアルカリを組合せた場合と大差はない。但し、種子水酸化アルミニウムにアルミン酸ソーダを加え、これを酸で中和して活性水酸化アルミニウムを生ぜしめる場合は、pHを7~9の範囲に保持するのが望ましい。pHを9以上にすると、アルミン酸イオンが残留しやすく、又一部バイヤライトの生成も起る。一方、pHを7以下にすると、ベーマイトの結晶成長速度は著しく小さくなり、多大の操作時間を必要とする。

本発明の特色の一つは水酸化アルミニウムスラリーより迅速にベーマイトの結晶成長を行わしめるところにあり、今一つはベーマイト粒子の疎凝集を促進するところにあり。別方法で作つたベーマイト粒子に、本発明の方法を適用することにより、細孔径の極めて大きいアルミナを作ることができる。例えば水酸化アルミニウムスラリーをオートクレーブ中で100℃以上で加熱処理して作つたベーマイトスラリーにアルミニウム塩と中和剤を交互に添加することにより直径500Å以下の細孔容積が1~1.5cc/gの範囲であり、かつ比表面積の大きなアルミナも得ることもできる。種子となるベーマイトの粒子径は水熱処理温度を適当に選ぶことにより調節できるので、種子ベーマイトの大きさに対応した任意の細孔径をもつアルミナの製造が可能となる。

以下本発明の具体的実施例及び比較例を示す。

#### 比較例 1

A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度68g/lの硝酸アルミニウム水溶液0.6lと脱イオン水1.2lをステンレス製容器にとり、90℃に加熱した後、激しく攪拌しながら

14

ら28%濃アンモニア水0.3lを注入し、pH9のゼリー状水酸化アルミニウムを得た。これを90℃で2時間熟成した後、濾過して、さらに0.2%のアンモニア水で先洗し、硝酸イオンの大部分を除去した。得られたフィルターケーキを90℃に加熱した後高速攪拌器つき容器に入れ2時間捏和した。このケーキをとり出し、押し出し成形機で2mmφに成形し、押出成形物を120℃で4時間乾燥後、600℃で3時間焼成してアルミナペレットを得た。この試料をR<sub>1</sub>としてその性状を表-1に示す。

#### 比較例 2

比較例1で得た洗滌済みのベーマイトケーキ200gを1kgのイソプロピルアルコール中で激しく攪拌してスラリー状にした後、濾過してアルコールケーキ180gを得た。このアルコールケーキを2mmφ孔のダイスを有する押し出し成形機で円柱状に成形した後200℃で1時間乾燥し、電気炉中に入れ600℃で3時間焼成した。この試料をR<sub>2</sub>としてその性状を表-1に示す。

#### 実施例 1

90℃に加熱したA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度68g/lの硝酸アルミニウム水溶液を予じめ別容器に調製した。スチームジャケットのついた容量4lのステンレス製容器中に脱イオン水1.2lと前記硝酸アルミニウム溶液0.6lをとり、激しく攪拌しながら28%濃アンモニア水0.3lを注入したところ、無色半透明のpH9のゼリー状水酸化アルミニウムが得られた。これを種子水酸化アルミニウムとして、これに第1段の添加操作として前記硝酸アルミニウム溶液0.3lと28%アンモニア水0.09lを加え、温度90℃以上でゆつくりと攪拌した。硝酸アルミニウムを加えた時に、スラリーのpHは3に低下し、同時に粘度も低下したが、1分後にアンモニア水を加えるとpHは9に上昇し粘度も増大した。攪拌状態を保ちつつ、この操作の段数を増すに従いスラリーは白色不透明となり、pH9の中和スラリーの粘度は初期に比べかなり低下した。添加操作を4段行なつたところでスラリーの1/3を分取し、残りのスラリーに該硝酸アルミニウム溶液0.2l、28%アンモニア水0.06lを加える操作を2段行なつた。このスラリーから再び1/2量を分取し、残りのスラリーを90℃に保ちつつ、これに該硝酸アルミニウム溶液0.1l、

15

2.8%アンモニア水0.03ℓを交互に2段添加した。添加段数の異なる上記3種のスラリーを各々逡過した後、脱イオン水4ℓに再分散し、逡過洗滌を2度繰り返して3種のケーキを得た。このケーキはいずれもX線的には擬ペーマイトを示した。<sup>5</sup>又その固形分濃度は4段目のものが2.4%、6段目のものが2.6%、8段目のものが2.7%であった。これらのケーキを各々2mmφの孔のダイスを有する押し出し成形機で円柱状に成形し、温度

16

\*120℃で4時間乾燥した。その後、電気炉中に入れて600℃で1時間焼成した。得られたアルミナ成形物は、添加操作4段のものをA、6段のものをB、8段のものをCとする。その性状は比較例1、2のアルミナと共に表-1に示す。A、B、Cとも比較例1に比べより大きい比表面積を有することがわかる。又、Cは比較例2と同様の細孔容積を有しているにもかかわらず圧縮強度ははるかに大きいことがわかる。

表 - 1

試料名	比較例1	比較例2	実 施 例		
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	A	B	C
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	2.60	3.10	2.75	3.10	3.20
細孔容積 (cc/g)	0.64	1.15	0.72	0.95	1.13
細孔分布 (cc/g)					
0~100 Å	0.26	0.06	0.15	0.15	0.13
100~200 Å	0.34	0.48	0.51	0.63	0.65
200~500 Å	0.02	0.42	0.02	0.12	0.31
500 Å~	0.02	0.19	0.01	0.05	0.04
ペレット径 (mmφ)	1.2	1.8	1.4	1.5	1.6
圧縮強度* (kg)	2.2	0.9	3.1	2.5	2.1

\*直径5mmの円盤で圧壊したときの荷重

## 実施例 2

塩化アルミニウム(6水塩)350gを脱イオン水に溶かして1ℓとし90℃に加熱保持した。また、別容器に苛性ソーダ180gを脱イオン水に溶解せしめ、同じく90℃に加熱保持した。次にスチームジャケットのついたステンレス製の混合容器に90℃に加熱した脱イオン水0.7ℓと上記塩化アルミニウム水溶液0.2ℓをとり、攪拌しながら上記苛性ソーダ水溶液を0.2ℓ加えた。生成した粘調なスラリーはpH9を示した。次に攪拌を続けつつ3分後に第1段操作として塩化アルミニウム水溶液0.2ℓを加え1分間攪拌した後、苛性ソーダ水溶液0.2ℓを加えた。この操作を繰り返し、4段及び6段の2種のスラリーを調製した。

30 最終的に得られた2種のスラリーを実施例1と全く同様の方法で逡過洗滌しペーマイトケーキとしさらに成形した後、乾燥、焼成した。得られたアルミナの性状は、4段処理したものが、比表面積2.70m<sup>2</sup>/g、500Å以下の孔の占める細孔容積0.80cc/g、6段処理したものが比表面積3.15m<sup>2</sup>/g、500Å以下の細孔容積が1.16cc/gであった。又500Å以上の孔の占める細孔容積は両者とも0.05cc/g以下であった。

## 実施例 3

40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度7.66g/ℓの硫酸アルミニウム水溶液を90℃に加熱保持した。別にマントルヒーターで外部より加熱できるパイレックス容器に脱イオン水0.9ℓをとり、これを95℃に加熱し、次いで前記硫酸アルミニウム水溶液0.6ℓを加えて

17

微しく攪拌しつつ、28%アンモニア水0.22ℓを迅速に加え種子水酸化アルミニウムのスラリーを作った。このスラリーはpH9温度85~95℃で13分間攪拌しながら熟成した。

次にこのスラリーに第1段の操作として、上記5硫酸アルミニウム水溶液0.1ℓを添加したところ、スラリーの粘度は急速に低下し、pHは4を示した。そこで2分後に28%濃アンモニア水0.04ℓを加えたところ、再びスラリーの濃度は上昇しpHも9を示した。この1段の操作後、スラリーを温10度85~95℃でゆつくりと攪拌しながら3分間熟成し、第1段目と同じ操作を繰り返した。5段終了後、スラリーを濾過し、濾液中に硫酸根が検出されなくなる迄洗滌した。洗滌後のケーキを再びパイレックス容器に移し、95℃の脱イオン水151.5ℓに分散した後、第1段と同じ操作を7段繰り返して行なった。

このスラリーを再び濾過洗滌し、濾過後のケーキを前と同様に95℃の脱イオン水1.5ℓに分散した後、操作を4段繰り返した。得られたスラリ20ーは濾液中に硫酸根が検出されなくなる迄濾過洗滌を繰り返し、最後は加圧濾過機を用いて脱水しアルミナ濃度25重量%の固いケーキを得た。このケーキを1.0mmφ孔のダイスを有する押出成形機により成形した後、成形物を風乾し、500℃25で3時間電気炉中で焼成した。又、製造過程に於ける適当な段数のところで少量ずつスラリーをサンプリングし、洗滌濾過して得たケーキも同様の乾燥・焼成を施しアルミナにした。これらの途中のサンプルと最終的に得られたアルミナの物性30を表-2に示す。

表-2

ゲル化 段 数	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	*1
		細孔容積 (cc/g)
1	184	0.280
4	316	0.375
8	345	0.539
12	350	0.807
16	345	1.201

\*1 500Å以下の直径を有する孔の細孔容積 40  
実施例 4

硫酸アルミニウム ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18 H_2O$ ) 4500gを脱イオン水に溶解せしめた溶液22ℓを作り、これを90℃に加熱保持した。

18

別にアルミン酸ソーダ ( $Na_2O \ 3.3.1\% Al_2O_3 \ 34.6\%$ ) 4110gを水に溶かして22ℓの溶液とし、これも90℃に加熱保持した。次に電気加熱方式の攪拌器付はうろろ容器に脱イオン水25ℓを注入し、これを沸騰させた後、上記硫酸アルミニウム溶液10ℓを加え、攪拌しながら1分後に上記アルミン酸ソーダ溶液10ℓを加え、種子となる水酸化アルミニウムを生成せしめた。この時、水酸化アルミニウムスラリーのpHは9を示した。

この種子水酸化アルミニウムスラリーを10分間煮沸した後、第1段目の操作として、微しく攪拌されているこのスラリーに前記硫酸アルミニウム水溶液2ℓを加え、1分後に前記アルミン酸ソーダ溶液2ℓを加え10分間煮沸した。この操作を繰り返し6段行なつた後、更に1時間煮沸しベーマイトスラリーを得た。

このスラリーの濾過洗滌を繰り返して芒硝をほとんど含まないベーマイトケーキを得た。このケーキを1.5mmφの孔を有するダイスの押出成形機を用いて成形した後、熱風乾燥器に入れ160℃で3時間乾燥した。その後、電気炉中600℃で1時間焼成した。生成したアルミナは1.1mmφの直径を有し、比表面積は350m<sup>2</sup>/g、直径500Å以下の細孔の占める細孔容積は1.05cc/gであつた。又3段目の操作を終了したスラリーより得たアルミナは、比表面積315m<sup>2</sup>/g、細孔径500Å以下の細孔容積0.72cc/gであつた。

#### 実施例 5

電気加熱方式の攪拌器付ステンレス製容器に8ℓの脱イオン水を加え沸騰させた。これにアルミン酸ソーダ ( $Na_2O \ 3.2.7\% Al_2O_3 \ 35.2\%$ ) 2860gを水に溶かし10ℓにした後、95℃に加熱保持したアルミン酸ソーダ水溶液1ℓを加えた。次いで攪拌しつつ、これに36%の塩酸308gを加え、種子水酸化アルミニウムスラリーを製造した。このスラリーを90℃以上で激しく攪拌しながら、第1段目の操作として、前記アルミン酸ソーダ溶液1ℓと38%塩酸308gを1分間隔で加えた。アルミン酸ソーダを加えた時のpHは約1.4であり、塩酸で中和した時のpHは7に低下した。

この中和したスラリーを5分間煮沸した後、第1段目と全く同様の操作を繰り返し10段行なつ

19

てペーマイトスラリーを得た。このスラリーを塩素イオンが母液中に検出されなくなる迄、母液・洗滌を繰り返してペーマイトケーキとした。ペーマイトケーキは1.5mmφ孔のダイスを有する押出成形機にて成形した。成形物は160℃で1時間乾燥した後、600℃で2時間焼成した。得られたアルミナの直径は1.2mmφであり、比表面積は330 m<sup>2</sup>/g、直径500 Å以下の細孔の占める容積は1.25 cc/gであつた。又6段目に採取したスラリーより得たアルミナの比表面積は300 m<sup>2</sup>/g、500 Å以下の孔の占める細孔容積は0.93 cc/gであつた。

#### 実施例 6

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として5重量%の塩基性硝酸アルミニウム(NO<sub>3</sub>/Al=0.3)水溶液4ℓをステンレス製オートクレーブ中で140℃で5時間加熱したところ、白色のペーマイトスラリーを得た。このペーマイトスラリー1ℓを温水1ℓで希釈し、スチームジャケットのついた10ℓの混合槽に入れ、80℃に保ちゆっくりと攪拌しながら28%アンモニア水30ccを加えた。これによりペーマイトスラリー中に残存する硝酸アルミニウムが中和されスラリーの粘度の上昇がみられた。これに硝酸アルミニウム(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O)500gを熱水に溶解させ全量を1ℓとし、90℃に保つた溶液0.2ℓと、28%アンモニア水50ccを1分間隔で加え攪拌を続けた。この操作を5段行なつた後、洗滌母液を繰り返してペーマイトケーキを得た。

20

このケーキを押し出し成形機を用いて、1.5mmφの円柱状成形物とし、風乾し、550℃で2時間焼成した。得られたアルミナは比表面積210 m<sup>2</sup>/g、直径500 Å以下の細孔の占める細孔容積1.21 cc/g、500 Å以上の細孔の占める細孔容積0.03 cc/gであつた。これに対し、原料のペーマイトスラリーをそのまま洗滌ろ過し、焼成して得たアルミナは、比表面積200 m<sup>2</sup>/g、直径500 Å以下の孔の占める細孔容積0.60 cc/gであつた。

#### 図面の簡単な説明

図-1は塩化アルミニウム水溶液とアンモニアを90℃で混合して得られた水酸化アルミニウムの微結晶の模型図であり、本発明の出発原料となる種子水酸化アルミニウムである。図-2は図-1の種子水酸化アルミニウムを90℃に保ち、激しく攪拌しながら塩化アルミニウムとアンモニアによる操作を6段行つて得られるペーマイト結晶の模型図である。図-3は図-2の状態のスラリーを90℃に保ち激しく攪拌しながら、塩化アルミニウム水溶液とアンモニアによる操作を5段行い計11段の操作を施し得られるペーマイトの疎凝集体発生の様子を示す模型図である。図-4は図-3の状態のスラリーを90℃に保ち、激しく攪拌しながら塩化アルミニウム水溶液とアンモニアを加える操作を4段行い、計15段の操作を施して得られるペーマイト疎凝集体の模型図である。

図-1

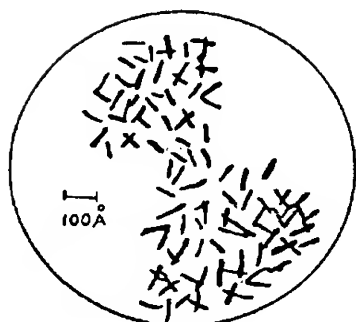


図-2

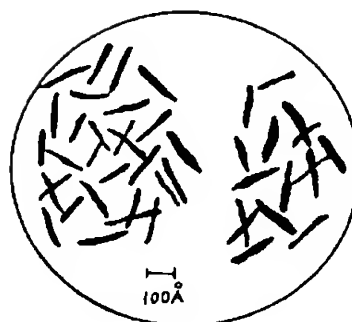


図-3

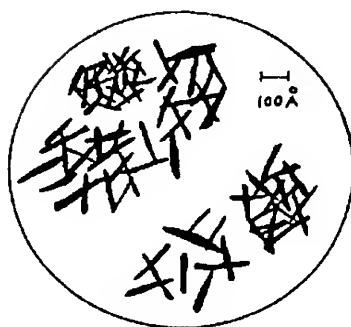
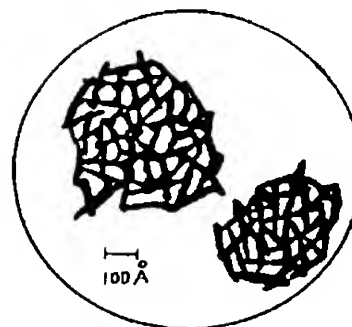


図-4



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**